

Glow Discharge Sputtering Phenomena and the Detection of Sputtered Species for the Application to Surface Spectrochemical Analysis(グロー放電によるスパッタリング現象の原子スペクトル測定とその表面分析への応用)

著者	Teo Wei Boon
号	1181
発行年	1988
URL	http://hdl.handle.net/10097/9917

氏 名	テオ ・ ウェイ ・ ブン Teo Wei Boon
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成元年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学 位 論 文 題 目	Glow Discharge Sputtering Phenomena and the Detection of Sputtered Species for the Application to Surface Spectrochemical Analysis (グロー放電によるスパッタリング現象の原子 スペクトル測定とその表面分析への応用)
指 導 教 官	東北大学教授 広川吉之助
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 広川吉之助 東北大学教授 末高 治 東北大学教授 阿座上竹四

論 文 内 容 要 旨

第1章 序 論

グロー放電プラズマによるスパッタリングは近年薄膜材料などの作成に応用されているが、固体表面分析及び深さ方向分析等の分野においても重要となっている。グロー放電すなわち低圧放電は1950年頃から原子吸光分光法の励起源として使われて来たが、これを発光分光分析用光源に利用した研究は、アークやスパークに比べて少なかったのが現状である。しかしグロー放電はアークやスパークの励起源に見られない特徴を持っており、発光分光分析用グロー放電プラズマ光源としては、中空陰極放電管（ホロカソードランプ）と平板陰極中空陽極放電管（グリムランプ）の2種類が実用化されている。

そこで本研究は、低圧放電で起きている金属電極のスパッタリング過程と試料原子の励起、電極過程を明らかにするために2種類の放電管のなかでとくにグリムランプを用いて、原子スペクトルを測定する実験を行い、グロー放電のスパッタリング現象とくに金属界面でのスパッタリング挙動

を明らかにしたものである。

第2章 グロー放電の基本現象ならびに応用例。

グロー放電の基本現象特に分光学的測定と従来の応用例を述べている。

第3章 中空陰極放電管中の合金スパッタリング。

合金のグロー放電スパッタリング現象を原子吸光法により測定するため、全率固溶体組織の Cu-Ni 合金と共晶組織の Ag-Cu 合金試料をホロカソードランプ光源として研究を行った。

グロー放電におけるプラズマ組成には温度依存性があると予測されることからスパッタリング中にイオンの衝突により高温状態となった試料（ホロカソード）をそのままの状態で測定した場合と液体窒素で冷却して一定の低温状態にした試料を測定した場合を比較検討した。Cu-Ni 合金を電流 20mA の条件でスパッタし、Cu/Ni 吸光度比で表すと冷却した試料の吸光度比は小さくなる傾向が見られた。すなわち試料を十分に冷却すれば拡散と偏析などの影響は小さくなり、グロー放電のプラズマを一定の組成に抑えることができることが確かめられた。

一方 Ag-Cu 合金の場合はプラズマ組成が合金の組織に大きく関与していることがわかり、高温スパッタリングと低温スパッタリングを比較すると、Cu の過共晶相、亜共晶相そして共晶部分と言う順番で高温スパッタリングと低温スパッタリングに差が出ることがわかった。共晶部分は結晶粒が微細に分散しているためスパッタリングによる、拡散や偏析が小さいと考えられる。また Cu の過共晶相で Ag 原子が表面を覆い、表面を安定化する現象が見られ、その場合プラズマ中に Ag 原子が多く存在した。また冷却した試料ではスパッタリングはバルク合金組織に大きく関与することではなく、一定組成濃度としてスパッタされるので、長時間安定した組成濃度が得られた。これは分析用プラズマとして利用する場合に注目すべき特性である。

第4章 グロー放電による金属被膜の深さ方向分析とくに界面現象の解析

グロー放電発光分光分析法（GDS法）を用いた単一金属メッキの深さ方向、主としてメッキ層と基盤界面におけるスパッタ現象の解析について述べている。

GDS法は最近表面分析法として注目されはじめているが、発光光源として使用するグリムランプでは試料表面特に薄膜界面でのスパッタの広がり変化に関する研究がなされていないため、深さ方向分析を正確行うことができなかった。本研究ではGDS法を用いて種類の異なる金属下地に種類の単一金属メッキを行い、GDS法によるスパッタの試料表面での広がり、特に界面におけるスパッタ現象の解析を試みた。

GDS法におけるメッキ金属の発光線強度のプロファイルとスパッタリング時間の関係から発光強度の時間による積分値を用いてメッキ金属の定量を試みた。Ni 及び Cu メッキ被膜のグロー放電発光強度の時間積分値とメッキの化学分析値の間では良好な直線関係が得られ、この直線関係からメッキ付着量が光強度の時間積分法で定量できることが確かめられた。また同じ条件で光強度とスパッタ時間の関係をプラズマ濃度とスパッタ深さに変換でき、変換して得られたデプスプロファイルの

相対分解能はAES, XPS 及び SIMS におけるイオンガンによるスパッタリングで得られるデップスプロフィールと異なることがわかった。GDS法のデップスプロフィールはメッキ下地界面各部のスパッタ速度の差異に左右されるもので通常の規格化方式で表現することは不適當であることが知られた。しかし光強度と時間曲線を解析した結果メッキ量, プラズマ組成, スパッタリングなどよりクレータプロフィールの時間変化が計算できることが知られた。図1はそのクレータプロフィールを示す。スパッタ面の中心部と周辺部でスパッタリング速度が異なり, 金属の放電特性が界面のスパッタに影響していることがわかる。SnとNiのグロー放電スパッタリング特性の差はCuとNiのそれより大きくSnが優先的にスパッタされ, 一方FeとNiのスパッタ収率比(=1)から考えればFeとNiについては右と左の図が同じとなる予想されが, 実際はNiの方が優先的にスパッタされた。これはFeがグローランプ中の残留酸素と反応して酸化被膜を作るために差が出ると考えられる。

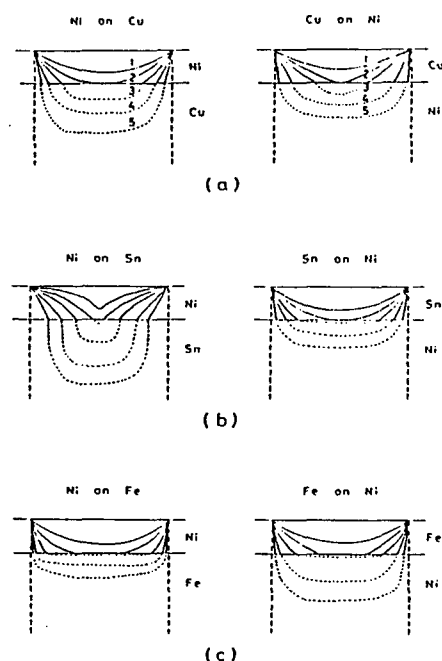


図1。金属メッキのクレータプロフィール

第5章 Fe-NiならびにCu-Zn合金メッキ被膜の深さ方向分析。

グロー放電分光分析法によるFe-Ni及びCu-Zn二元合金メッキの深さ方向分析について述べたものである。

Fe-Ni合金とCu-Zn合金をCuとFe下地金属の上にそれぞれメッキしたものを試料としてFe, Ni, Cu及びZnの光強度積分による定量値と化学分析値の結果を比較したところ, 広い濃度範囲でよく一致した。すなわちマトリックス効果はほとんど認められず, 合金メッキ金属の定量はGDS法で可能であることを明らかにした。

しかしCu-Zn合金は酸素雰囲気中において表面にZnが偏析して, 厚いZn酸化被膜が生ずる。グロー放電中に試料は高い温度までに加熱されることがあり, また拡散や偏析の影響で得られた濃度のデップスプロフィールは実際のプロフィールよりゆがんでいると考えられる。Cu-Zn合金試料のデップスプロフィールはFe-Ni合金と異なり, スパッタリング開始後すぐに定常状態にならない。そのためZn-Cu合金は金属間化合物など組織にもとづく大きなマトリックス効果を示し, 広い組成濃度範囲での定量は困難であった。ただし試料を十分に冷却すればこの欠点を除くことができると考えられる。

第6章 アルゴンーヘリウム混合ガスのグロー放電による金属被膜の深さ方向分析。

プラズマガスとしてアルゴンーヘリウム混合ガスを用いた金属メッキの深さ方向分析について述べている。

放電ガスプラズマの中に取り込まれた金属原子は衝突反応によって励起されるがアルゴンーヘリウム混合ガスを用いることよりアルゴンの低いイオン化エネルギーとヘリウムの小さいスパッタ速度に基ずく欠点が互いに改善され、スパッタリングと電離、励起過程を効率良く行うことができる。Ni上にCuをメッキした試料のデップスプロファイルはヘリウムガス圧を変化させ放電するとCuの発光強度の増加、スパッタ時間の増加と界面でのスパッタの広がりの増加が見られた。Fe上にNiメッキした試料ではスパッタ時間と界面でのスパッタの広がりにはヘリウム圧力に伴って増加するが、Niの発光強度は減少した。Fe上にZnメッキした試料ではCuと同様な結果を得られた。Cu及びZnの発光強度の増加はヘリウムの高い励起効率とこれら元素の励起エネルギー単位により説明することができた。しかしエネルギー単位が多数に分岐するNi元素は発光強度の増加を示さなかった。スパッタ時間の増加はアルゴンーヘリウム混合ガスの小さいスパッタ速度により説明することができ、EPMAの測定結果から界面におけるスパッタの広がりには表面各部でスパッタ速度が異なるためによるものである事が知られた。アルゴンーヘリウム混合ガス中で放電した金属スペクトル線強度と純アルゴンガス中で放電した金属スペクトル線の強度の比はスペクトル線の上位準位と相関関係がある事が認められた。これはヘリウムによる励起が上位準位の高い発光線に対し効率が良いので発光強度が増加するためと考えられ、高感度な分析をするための分析の分析線の選択にはこの相関関係が重要である事を明らかにした。

第7章 総 括

GDS法により単一金属メッキ及び合金メッキの正確な組成定量分析や深さ方向分析が可能となった。試料によってはマトリックス効果があるが、冷却によりプラズマ濃度が安定した。深さ方向分析の分解能は得られたデータそのままでは、高分解能を要求しない管理分析の場合は、それほど大きな問題になるとは考えられないがデコンボリューション処理で十分な分解能で計算できる事が知られた。また合金の標準試料を用いることにより、未知試料の分析が可能であった。さらに今までのGDS法で用いられたアルゴンガスに変わりアルゴンーヘリウム混合ガスを用いることにより高感度の深さ方向分析ができる事が知られた。グロー放電を利用した分析法は以上のように多くの利点を持ち、新しい定量分析法と深さ方向の表面分析法として有効である事を明らかにした。

審 査 結 果 の 要 旨

グロー放電による物質のスパッタリングは薄膜材料の作製に应用されているが、近年は固体表面の深さ方向分析に使用され始めている。グロー放電を励起源とした原子スペクトル分析の基礎であるスパッタリング現象についての研究は殆ど行なわれなかった。本論文はグロー放電におけるスパッタリング現象とくに皮膜界面でのスパッタリング挙動を原子スペクトル測定で明らかにしたもので全編7章よりなる。

第1章は序論で、研究の背景と目的を述べている。

第2章ではグロー放電の基本特性と従来の分光学的測定例について述べている。

第3章では中空陰極放電管中における合金のスパッタリング挙動は合金組織の影響を受けるが、合金試料を液体窒素温度に冷却することにより、その影響を無視できるようになる事を述べている。

第4章では金属皮膜の深さ方向分析、とくに皮膜と基板との界面におけるスパッタリング現象について述べている。界面周辺におけるスパッタリング現象を発光スペクトルのプロファイルで観察した結果、発光スペクトル線強度と膜厚そしてスパッタリングで生じたプラズマの組成から界面周辺に生成されたクレーターのプロファイルをシミュレートできることを示した。これは皮膜の深さ方向分析における大きな知見である。

第5章ではグロー放電発光分光法による2元合金皮膜の深さ方向分析について述べている。

第6章ではアルゴンとヘリウム混合ガスグロー放電による金属皮膜の深さ方向分析について述べている。アルゴン-ヘリウム混合ガスの使用により高感度の深さ方向分析が可能であり、皮膜界面におけるスパッタリングの挙動を規制できることを示した。これは混合ガスグロー放電における新しい知見である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文はグロー放電による合金および金属皮膜界面のスパッタリング現象を解明し、その成果を基に固体表面の深さ方向分析法に多大な知見を与えたもので、分光分析学ならびに金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。